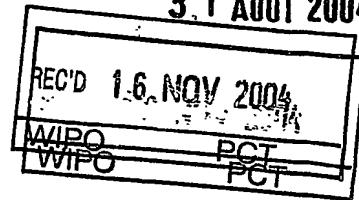


3.1 AOUT 2004



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 VIII. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOMÉ 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B 14318 SL BD 1479	

1 NATURE DE LA DEMANDE		
Demande de brevet		
2 TITRE DE L'INVENTION		
UTILISATION DE NANOParticules à cœur métallique et double enrobage organique en tant que catalyseurs et nanoparticules utiles comme catalyseurs		
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		
Pays ou organisation Date N°		
4-1 DEMANDEUR		
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme Juridique	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème France France Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind	
5A MANDATAIRE		
Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique	LEHU Jean Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068 BREVATOMÉ 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 01 53 83 94 00 01 45 63 83 33 brevets.patents@brevalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		
Texte du brevet Dessins Désignation d'inventeurs Pouvoir général	Fichier électronique textebrevet.pdf dessins.pdf	Pages 54 7
		Détails D 47, R 6, AB 1 page 7, figures 17

7 MODE DE PAIEMENT

Mode de paiement	Prélèvement du compte courant
Numéro du compte client	024

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Etablissement immédiat

9 REDEVANCES JOINTES

	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	18.00	270.00
Total à acquitter	EURO			590.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signalair: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	27 août 2003	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350460	
Vos références pour ce dossier	B 14318 SL BD 1479	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

UTILISATION DE NANOPARTICULES A COEUR METALLIQUE ET DOUBLE ENROBAGE ORGANIQUE EN TANT QUE CATALYSEURS ET NANOPARTICULES UTILES COMME CATALYSEURS

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	27 août 2003 16:29:22
Empreinte officielle du dépôt	74:B1:BA:72:49:5D:3B:3F:B9:10:28:D3:67:64:75:B5:52:6A:B1:3F

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
 INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersbourg
 NATIONAL DE 75000 PARIS cedex 08
 LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
 INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

UTILISATION DE NANOPARTICULES A CŒUR METALLIQUE ET
DOUBLE ENROBAGE ORGANIQUE EN TANT QUE CATALYSEURS ET
NANOPARTICULES UTILES COMME CATALYSEURS

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à l'utilisation de nanoparticules présentant un cœur métallique, plus précisément à base d'un platinoïde ou 10 d'un alliage d'un platinoïde, et un double enrobage organique, comme catalyseurs.

Elle se rapporte également à des nanoparticules ainsi constituées.

Les nanoparticules visées par la présente 15 invention allient des propriétés catalytiques et, notamment, électrocatalytiques, remarquables à des propriétés de dispersibilité et de stabilité en milieu liquide très satisfaisantes.

Elles sont donc susceptibles d'être 20 utilisées dans tous les domaines dans lesquels des processus catalytiques et, en particulier, électro-catalytiques sont mis en jeu et, notamment, dans des dispositifs de production d'énergie électrique comme les piles à combustible.

Par ailleurs, dans la mesure où il est 25 possible d'ajouter, aux propriétés catalytiques de ces nanoparticules, des propriétés de reconnaissance spécifique vis-à-vis d'espèces chimiques ou biologiques, elles sont également susceptibles d'être 30 employées dans des dispositifs de détection ou de dosage d'espèces chimiques ou biologiques tels que des

capteurs ou des multicapteurs, dans lesquels la transduction de l'interaction spécifique entre lesdites espèces et les nanoparticules utilise les propriétés catalytiques de ces dernières.

5

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Dans les dispositifs de type piles à combustible, le platine, les autres platinoïdes et leurs alliages sont utilisés, essentiellement sous forme très finement divisée (nanoparticules), comme catalyseurs anodiques et cathodiques, c'est-à-dire pour accélérer les réactions de dissociation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode.

Compte tenu de leur rareté et de leur coût, il est très important d'optimiser le fonctionnement de ce type de catalyseurs et de s'assurer que la plus grande quantité possible des nanoparticules introduites dans les dispositifs participent effectivement aux processus électrocatalytiques.

A ces contraintes, s'en ajoute une autre qui réside dans le fait que le fonctionnement optimal du catalyseur doit être suffisamment pérenne pour que le dispositif ait une durée de vie suffisante. En effet, au cours du fonctionnement du dispositif, les nanoparticules assurant l'électrocatalyse subissent des phénomènes de migration et de croissance par coalescence qui se traduisent par une modification progressive de ces nanoparticules et, partant, par une réduction de leurs performances catalytiques initiales. Ces problèmes récurrents conduisent, dans la pratique,

à introduire dans les dispositifs des charges de platine importantes.

L'élaboration de nanoparticules minérales enrobées d'un composant organique est très présente dans la littérature. On note, en particulier au cours des dix dernières années, de nombreuses publications dans lesquelles des nanoparticules minérales constituées de métaux nobles ou non, d'oxydes métalliques ou de sulfures sont stabilisées par des enrobages organiques permettant de faciliter leur manipulation en milieu liquide. Alors que les enrobages initialement proposés étaient formés de polymères ou de surfactants, ils sont, de plus en plus souvent, constitués de molécules qui possèdent une fonction chimique (acide, thiol, phosphate, isocyanate, ...) permettant leur accrochage à la surface des nanoparticules.

Lorsqu'il s'agit d'exploiter les propriétés catalytiques de nanoparticules métalliques, qui ont pour siège la surface métallique de ces nanoparticules, l'approche consistant à les enrober de façon optimale pour les stabiliser de façon durable et pouvoir les manipuler aisément en milieu liquide apparaît *a priori* pour l'homme du métier en contradiction avec le maintien d'une disponibilité de la surface métallique de ces nanoparticules la plus favorable possible au processus électrocatalytique que l'on cherche à exploiter.

C'est sans doute la raison pour laquelle les enrobages organiques classiquement proposés à ce jour pour stabiliser des nanoparticules métalliques

destinées à servir de catalyseurs sont des polymères qui stabilisent ces nanoparticules essentiellement par des effets stériques, comme l'alcool polyvinyle, l'acide polyacrylique et la poly(*n*-vinylpyrrolidone).

5 Les liens chimiques assurant la fixation de ces polymères sur la surface métallique des nanoparticules ne sont ni nombreux, ni très forts, en sorte qu'ils sont susceptibles d'être détruits par les milieux adaptés à l'expression des phénomènes électrochimiques
10 et qui se caractérisent par des pH très acides ou, au contraire, très basiques et par des forces ioniques élevées. Une telle destruction se traduit bien évidemment par la perte de l'effet stabilisant initialement recherché.

15 Des enrobages organiques constitués de surfactants, ioniques ou neutres, sont également connus. Les molécules de surfactant doivent être suffisamment longues pour avoir un effet stabilisant et possèdent des chaînes de groupements méthylène $(-\text{CH}_2)_n$ à
20 *priori* peu adaptées aux transferts de charges électrochimiques ou ioniques mis en jeu dans les processus électrocatalytiques. De plus, dans ce cas également, les liens chimiques assurant la fixation des molécules de surfactant sur la surface métallique des
25 nanoparticules sont relativement faibles et donc sensibles aux conditions particulières de pH et de force ionique des milieux se prêtant à l'électrochimie.

Par ailleurs, certains Auteurs ont préconisé l'utilisation de polymères ou copolymères
30 stabilisants pourvus de groupements chimiques susceptibles d'améliorer les transferts de charges ou

de masse intervenant dans les processus électrocatalytiques, et notamment pour des applications aux piles à combustible. Ainsi, par exemple, le brevet américain n° 6,462,095 [1] décrit des nanoparticules de 5 platine stabilisées par un polymère ou copolymère échangeur de cations du type polyaryléther cétone sulfonée, polyéther sulfone sulfonée, poly(acrylonitrile/butadiène/styrène) sulfoné ou encore poly-(α , β , γ -trifluorostyrène/acide sulfonique).

10 Enfin, toujours dans le contexte de l'électrocatalyse, ont été proposées des molécules stabilisantes aptes à former des interactions fortes avec la surface métallique des nanoparticules. Il s'agit de molécules portant des fonctions thiol qui 15 établissent des liaisons iono-covalentes avec de nombreux métaux. Ce type d'interactions conduit à des taux élevés de couverture des nanoparticules qui laissent peu de surface métallique disponible pour les processus électrocatalytiques. Ainsi, par exemple, les 20 nanoparticules d'or stabilisées par des alkylthiolates décrites par Maye et al. dans *Langmuir*, 2000, 16, 7520-7523, [2], et par Lou et al. dans *Chem. Commun.*, 2001, 473-474, [3], ne montrent une activité électrochimique qu'après un traitement d'activation. Ce traitement 25 d'activation, qui est réalisé dans des conditions de forte oxydation électrochimique, impose, d'une part, l'élimination de l'enrobage organique de stabilisation et, d'autre part, une modification des caractéristiques de la surface métallique des nanoparticules comme 30 rapporté par Luo et al. dans *Catalysis Today*, 2000, 2790, 1-12, [4], ce qui peut s'avérer problématique en

condition d'utilisation de ces nanoparticules comme catalyseurs dans un dispositif. En effet, concernant, par exemple, l'élimination de l'enrobage organique de stabilisation, celle-ci risque sérieusement de conduire 5 à des phénomènes de migration des nanoparticules de nature à réduire au cours du temps leurs performances catalytiques et à rendre, de plus, difficile leur récupération lors de la phase de recyclage du dispositif en fin de vie.

10 Le problème se pose, par conséquent, de disposer de catalyseurs constitués de nanoparticules à base de platine, d'un autre platinoïde ou d'un alliage de ceux-ci qui, tout en présentant des propriétés catalytiques optimales, soient aisément dispersibles et 15 stables en milieu liquide et ce, de façon durable de manière à ce que, d'une part, elles soient facilement manipulables une fois mises en suspension et, d'autre part, la pérennité de leurs performances catalytiques soit assurée.

20 Dans la demande de brevet français publiée sous le n° 2 783 051 [5], une équipe de chercheurs comprenant l'un des Inventeurs de la présente invention, a décrit l'utilisation de nanoparticules constituées d'un cœur métallique, pouvant notamment 25 être de platine, d'une première couronne formée de molécules organiques fixées sur ce cœur et d'une deuxième couronne formée de molécules organiques, différentes des précédentes et greffées sur les molécules de la première couronne, sous forme de films 30 minces pour la détection d'espèces chimiques, ainsi que des capteurs chimiques incluant de tels films en tant

que couches sensibles. Dans cette demande de brevet, la deuxième couronne organique des nanoparticules assure les propriétés d'interaction sélective des films minces avec l'espèce ou les espèces chimiques à détecter ; le 5 cœur métallique des nanoparticules assure la possibilité de mesurer une variation de conductivité électrique des films minces, tandis que la première couronne organique sert, elle, essentiellement à assurer la fixation de la deuxième couronne organique 10 sur ledit cœur métallique.

Or, dans le cadre de leurs travaux, les Inventeurs ont constaté que, contre toute attente, des nanoparticules comportant, à l'instar de celles décrites dans la référence [5], un cœur en platine et 15 un double enrobage organique, sont douées de propriétés catalytiques, et en particulier électrocatalytiques, remarquables et ce, sans qu'il soit nécessaire de les soumettre à un quelconque traitement d'activation. Ils ont également constaté que ces nanoparticules 20 présentent des propriétés très satisfaisantes de dispersibilité, de stabilité en milieu liquide et de résistance aux milieux très acides ou très basiques et à forces ioniques élevées classiquement utilisés dans le domaine de l'électrochimie.

25 C'est cette constatation qui est à la base de la présente invention.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a donc, en premier lieu, pour 30 objet l'utilisation de nanoparticules comprenant :

- un cœur métallique contenant au moins un platinoïde ou un alliage d'un platinoïde,

- un premier enrobage organique formé de molécules fixées sur la surface du cœur métallique, et

5 - un deuxième enrobage organique formé de molécules différentes des molécules formant le premier enrobage organique et qui sont greffées sur les molécules du premier enrobage organique, en tant que catalyseurs.

10 Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par "platinoïde", un métal choisi parmi le platine, l'iridium, le palladium, le ruthénium et l'osmium, et par "alliage d'un platinoïde", un alliage comprenant au moins un platinoïde, cet alliage pouvant 15 être naturel comme l'osmiridium (alliage naturel d'iridium et d'osmium) ou non naturel comme un alliage de platine et de fer, de platine et de cobalt ou encore de platine et de nickel.

20 De préférence, le cœur métallique des nanoparticules est constitué de platine ou d'un alliage de platine ou encore d'un mélange des deux.

Dans l'utilisation conforme à l'invention, 25 les molécules formant le premier enrobage organique servent principalement à permettre le greffage des molécules du deuxième enrobage organique, tandis que les molécules du deuxième enrobage organique assurent une amélioration significative de la stabilité des nanoparticules en suspension dans un milieu liquide, les deux enrobages devant permettre les phénomènes de 30 transport de charges et de matière ainsi que l'accessibilité de la surface du cœur métallique

nécessaire à l'expression des propriétés catalytiques des nanoparticules.

De ce fait, selon une première disposition préférée de l'invention, les molécules formant le 5 premier enrobage organique sont les restes de molécules au moins bifonctionnelles, c'est-à-dire de molécules qui possèdent, avant qu'elles ne soient fixées sur la surface du cœur métallique des nanoparticules, au moins deux fonctions chimiques libres : une première fonction 10 dénommée, ci-après, "fonction F1" et apte à former une liaison chimique à fort caractère covalent avec la surface du cœur métallique pour leur fixation sur cette surface, et une deuxième fonction dénommée, ci-après, "fonction F2" et apte à réagir avec au moins une 15 fonction portée par les molécules choisies pour former le deuxième enrobage organique pour le greffage ultérieur de ces dernières.

En corollaire, les molécules formant le deuxième enrobage organique sont, de préférence, les 20 restes de molécules qui comportent, avant qu'elles ne soient greffées sur les molécules du premier enrobage organique, au moins une fonction chimique libre qui est dénommée, ci-après, "fonction F3" et qui est apte à réagir avec la fonction F2 des molécules 25 bifonctionnelles précitées.

Dans ce qui précède et dans ce qui suit, on entend par "reste d'une molécule", la partie de cette molécule qui subsiste sur les nanoparticules lorsqu'elle est :

30 . soit fixée sur la surface du cœur métallique et, éventuellement, greffée par une molécule

du deuxième enrobage organique, s'il s'agit d'une molécule du premier enrobage organique ;

- soit greffée sur une molécule du premier enrobage organique, s'il s'agit d'une molécule du deuxième enrobage organique.

Conformément à l'invention, la formation d'une liaison chimique entre la fonction F1 des molécules au moins bifonctionnelles choisies pour former le premier enrobage organique et la surface du cœur métallique peut être obtenue par l'un quelconque des procédés utilisés dans l'état de la technique pour lier chimiquement un composé organique sur un métal.

Ainsi, par exemple, elle peut être obtenue en synthétisant les nanoparticules par réduction d'un sel métallique correspondant au métal devant en constituer le cœur au moyen desdites molécules au moins bifonctionnelles. En variante, elle peut également être obtenue en remplaçant, sur des nanoparticules formées d'un cœur métallique recouvert d'un composé labile, les molécules de ce composé par lesdites molécules au moins bifonctionnelles.

La réaction entre la fonction F2 des molécules au moins bifonctionnelles et la fonction F3 des molécules choisies pour former le deuxième enrobage organique - que l'on désignera, dans ce qui suit, "réaction de greffage" par commodité - peut être, elle, n'importe quelle réaction de la chimie organique permettant de lier, par tout type de liaison, préférentiellement covalente, deux composés organiques l'un à l'autre à partir de leurs fonctions chimiques respectives.

Selon une autre disposition préférée de l'invention, les molécules formant le premier enrobage organique des nanoparticules sont capables de se dégrader à la surface du cœur métallique lorsqu'elles 5 ne sont pas greffées par des molécules du deuxième enrobage organique.

Cette capacité de dégradation peut être soit spontanée, c'est-à-dire intrinsèquement liée à la nature des molécules utilisées, soit résulter d'un 10 traitement des nanoparticules, par exemple au moyen d'un réactif approprié, étant entendu qu'il convient que ce traitement n'entraîne pas une dégradation des molécules formant le deuxième enrobage organique.

Les molécules de 4-mercaptopaniline, qui 15 présentent à la fois la caractéristique d'être bifonctionnelles, puisqu'elles comportent une fonction thiol et une fonction amine en position para d'un groupe phényle, et celle de se dégrader de façon spontanée, représentent un exemple de molécules 20 convenant particulièrement bien à la réalisation du premier enrobage organique.

Selon encore une autre disposition préférée de l'invention, les molécules choisies pour former le deuxième enrobage organique sont greffées sur les 25 molécules du premier enrobage organique par une réaction de greffage à l'issue de laquelle le taux de greffage desdites molécules du premier enrobage organique, c'est-à-dire la proportion de ces molécules sur lesquelles sont greffées des molécules du deuxième 30 enrobage organique, est inférieur à 100%. Il en résulte que les nanoparticules obtenues au terme de la réaction

de greffage présentent un premier enrobage organique dont certaines molécules ne sont pas greffées par des molécules du deuxième enrobage organique.

Ceci est illustré sur la figure 1 qui
5 représente schématiquement une nanoparticule avant et à l'issue d'une réaction de greffage conduite conformément à l'invention, et dans laquelle :

- chaque F1-F2 représente une molécule du premier enrobage organique non greffée par une molécule
10 du deuxième enrobage organique ;
- F3-■ représente une molécule choisie pour former le deuxième enrobage organique ; tandis que
- chaque F1-■ représente une molécule du premier enrobage organique greffée par une molécule du
15 deuxième enrobage organique.

Cette dernière disposition préférée permettrait, conjointement avec l'utilisation de molécules capables d'une dégradation spontanée ou provoquée pour former le premier enrobage organique,
20 d'assurer une accessibilité de la surface du cœur métallique des nanoparticules. En effet, la dégradation des molécules du premier enrobage organique, qui n'ont pas été greffées par des molécules du deuxième enrobage organique au cours de la réaction de greffage, devrait
25 rapidement conduire à l'élimination de ces molécules de la surface du cœur métallique et, partant, à la libération des zones antérieurement occupées par elles qui deviendraient, ainsi, accessibles.

Conformément à l'invention, le taux de
30 greffage des molécules du premier enrobage organique peut être modulé en jouant sur les quantités

respectives de nanoparticules et de molécules choisies pour former le deuxième enrobage organique qui sont mises à réagir au cours de la réaction de greffage.

Toutefois, cette façon d'opérer n'est pas celle que l'on privilégie dans le cadre de la présente invention car elle risque de conduire à un greffage trop partiel des nanoparticules, lequel est susceptible de conduire, à son tour, compte tenu de la dégradation des molécules du premier enrobage organique, à une dispersibilité insuffisante, voire nulle, des nanoparticules en milieu liquide et par une instabilité des suspensions préparées à partir de ces nanoparticules.

Ainsi, selon l'invention, on préfère moduler ce taux de greffage en jouant sur les caractéristiques géométriques des molécules choisies pour former le deuxième enrobage organique, et notamment sur l'encombrement stérique généré par ces molécules.

Selon encore une autre disposition préférée de l'invention, les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules qui, tout en pouvant être de nature très variée (oligomères, polymères, ...), sont aptes à :

• conférer aux nanoparticules des propriétés de dispersibilité, de stabilité en milieu liquide et de résistance aux milieux classiquement utilisés dans le domaine de l'électrochimie, et ce, de façon durable pour éviter tout phénomène d'agrégation et de migration de ces nanoparticules à court, moyen et

long termes, notamment lorsqu'elles interviennent dans des processus électrochimiques ;

• préserver l'accessibilité de la surface du cœur des nanoparticules ;

5 • dispenser les nanoparticules d'un traitement préalable d'activation ; et éventuellement

• optimiser les transferts de charges (électroniques et ioniques) et de masse, dans le cas où les nanoparticules sont destinées à être utilisées dans
10 des applications qui mettent en jeu de tels transferts (piles à combustible par exemple).

En particulier, ces molécules sont les restes de molécules qui présentent une ou plusieurs des propriétés suivantes :

15 1. être aptes à préserver les transferts électroniques d'une nanoparticule à l'autre. Pour ce faire, ces molécules doivent présenter le moins de liaisons C-C saturées possible, car celles-ci sont défavorables aux transferts électroniques, et éviter de
20 conduire à une augmentation trop importante de l'épaisseur formée par les deux enrobages organiques, la probabilité des transferts électroniques diminuant, en effet, rapidement avec la distance. A cet égard, il est préférable que l'épaisseur formée par les deux
25 enrobages organiques ne dépasse pas une dizaine de nm. A titre d'exemples de molécules aptes à préserver les transferts électroniques, on peut citer les molécules polycycliques, et notamment les anhydrides polycycliques comme l'anhydride tétraphénylphthalique,
30 l'anhydride diphénique ou l'anhydride diphénylmaléique.

2. présenter des caractéristiques structurales permettant d'obtenir un taux de greffage minimal tout en conférant aux nanoparticules des propriétés de dispersibilité et de stabilité en milieu liquide satisfaisantes. Ces molécules peuvent notamment être des molécules de petites dimensions qui présentent une certaine rigidité par la présence de cycles aromatiques et dans lesquelles la fonction F3 est positionnée de telle sorte que le grand axe de ces molécules, une fois greffées sur les molécules du premier enrobage, est orienté perpendiculairement plutôt que parallèlement à l'axe de la liaison covalente formée entre ladite fonction F3 et la fonction F2 des molécules du premier enrobage organique. Des exemples de telles molécules sont des polyparaphénylènes substitués par au moins une fonction pour leur greffage sur les molécules du premier enrobage organique.

3. comporter un ou plusieurs groupements fonctionnels ionisables aptes à relayer et rendre ainsi possible le transfert d'espèces ioniques. De telles molécules sont, par exemple, des anhydrides cycliques comme l'anhydride glutarique, que l'on peut éventuellement perfluoriser préalablement pour exacerber le caractère ionisable dudit ou desdits groupements fonctionnels.

4. présenter des caractéristiques propres, en termes d'affinité chimique, à favoriser l'association des nanoparticules avec un support particulier, choisi en fonction de l'application à laquelle elle sont destinées. Ainsi, par exemple, ces

molécules pourront être plus ou moins hydrophiles ou hydrophobes selon que le support sera lui-même hydrophile ou hydrophobe, ou comporter une espèce polymérisable ou copolymérisable comme un thiophène ou
5 un pyrrole.

5. manifester des propriétés de reconnaissance spécifique vis-à-vis d'une ou plusieurs espèces chimiques ou biologiques (acide aminé, protéine, sucre, fragment d'ADN ou d'ARN, ...), dans le
10 cas où les nanoparticules sont destinées à être utilisées dans des systèmes de détection et de dosage et, notamment, dans des capteurs ou multicapteurs.

De préférence, les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de
15 molécules choisies parmi les thiophènes comportant au moins une fonction pour leur greffage sur les molécules du premier enrobage organique, et les anhydrides mono- et polycycliques.

De manière particulièrement préférée, les
20 molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules choisies parmi le chlorure d'acide de thiophène, l'anhydride glutarique, l'anhydride sulfobenzoïque, l'anhydride diphénique, l'anhydride tétrafluorophtalique, l'anhydride téraphénylphtalique et l'anhydride diphénylmaléique.
25

Selon encore une autre disposition préférée de l'invention, les nanoparticules ont une taille de l'ordre de 1,5 à 10 nm de diamètre, et de préférence de l'ordre de 1,5 à 5 nm de diamètre.

30 Compte tenu de leurs propriétés de dispersibilité et de stabilité en milieu liquide, les

nanoparticules utiles selon l'invention sont susceptibles d'être conservées avant usage et/ou d'être utilisées en suspension dans un solvant convenablement choisi en fonction du degré de polarité des molécules 5. formant le deuxième enrobage organique. Le solvant utilisé à cet effet est généralement un solvant aprotique polaire du type diméthylsulfoxyde, diméthylformamide ou diméthylacétamide, mais il peut également être un solvant apolaire tel que le chloroforme ou le 10 dichlorométhane, s'il s'avère que les nanoparticules ne sont pas dispersibles dans un solvant aprotique polaire.

En particulier, les nanoparticules peuvent être conservées avant usage sous la forme de 15 suspensions, de concentrations de l'ordre de 0,3 à 1 mg/ml, que l'on dilue ensuite en fonction de l'usage auquel ces nanoparticules sont destinées.

A partir de ces suspensions, il est possible de réaliser des films minces, formés d'une ou 20 plusieurs couches de nanoparticules, par dépôt sur des supports de nature et de caractéristiques très variées. En effet, ces supports peuvent être isolants, conducteurs ioniques, conducteurs ou semi-conducteurs de l'électricité ; ils peuvent être constitués de 25 matériaux très divers (métal, verre, carbone, plastique, textile, ...) et se présenter aussi bien sous forme finement divisée que sous forme massive. En outre, ils peuvent être munis d'électrodes.

Ces films minces peuvent être préparés par 30 l'une quelconque des techniques connues de l'homme du métier pour fabriquer de tels films comme la technique

de Langmuir-Blodgett, le dépôt séquentiel de couches auto-assemblées, l'adsorption spontanée par greffage chimique ou électrochimique, le dépôt à la tournette, le dépôt par imprégnation superficielle,
5 l'électrodéposition ou encore l'électrogreffage dont le mécanisme a été décrit par Bureau et al. dans *Macromolecules*, 1997, 30, 333 [6] et dans *Journal of Adhesion*, 1996, 58, 101 [7] ainsi que par Bureau et Delhalle dans *Journal of Surface Analysis*, 1999, 6(2),
10 159 [8].

La technique de Langmuir-Blodgett, qui a largement été décrite dans la littérature, est, par exemple, bien adaptée au dépôt de nanoparticules, monocouche par monocouche, sur des supports rigides, 15 tandis que l'imprégnation superficielle convient mieux, par exemple, au dépôt de nanoparticules sur des supports souples du type supports textiles.

Au sens de la présente invention, on entend par "monocouche", une couche dont l'épaisseur ne 20 dépasse pas le diamètre d'une nanoparticule lorsque celle-ci est assimilée à une sphère.

La souplesse offerte par l'approche utilisée selon l'invention et qui consiste à greffer un deuxième enrobage organique, dont on peut contrôler les 25 caractéristiques comme la densité et la polarité, permet de favoriser l'association des nanoparticules avec un support présentant des caractéristiques de surface particulières.

Ainsi, l'association des nanoparticules 30 avec des nanotubes de carbone apparaît présenter un intérêt tout particulier dans certaines applications

électrochimiques comme la production d'énergie électrique dans des piles à combustible. En effet, enrober des nanotubes de carbone, hydrophobes ou rendus hydrophiles, par des nanoparticules devrait permettre 5 d'améliorer considérablement le fonctionnement de ce type de piles en rassemblant de façon intime, à l'échelle nanométrique, un conducteur électronique et un catalyseur.

Les nanoparticules telles que précédemment 10 décrites, présentent en tant que catalyseurs, de nombreux avantages.

En effet, bien que ces nanoparticules possèdent un double enrobage organique, elles font preuve de propriétés catalytiques très intéressantes et 15 montrent, en particulier, une activité électrocatalytique très élevée vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène.

Il en est de même des matériaux préparés à partir de ces nanoparticules. Ainsi, par exemple, les 20 activités massiques mesurées pour des monocouches de nanoparticules conformes à l'invention selon la même méthodologie et dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites par Geniès et al. dans *Electrochimica Acta*, 1998, 44, 1317-1327 [9], peuvent atteindre 500 A/g de platine, soit une valeur 5 fois supérieure aux meilleurs résultats obtenus (89,6 A/g de platine) pour une poudre formée de platine dispersé sur du carbone et introduite dans du polytétrafluoroéthylène [9].

30 Un autre avantage des nanoparticules réside dans le fait que, si les molécules formant leur

deuxième enrobage organique sont convenablement choisies, leurs propriétés catalytiques se manifestent sans qu'il soit nécessaire de les soumettre préalablement à un quelconque traitement d'activation.

5 En d'autres termes, elles sont d'emblée actives.

Ceci étant, lorsque des nanoparticules, bien que spontanément actives, apparaissent ne pas présenter des performances optimales en milieu acide, il s'avère qu'il est possible d'améliorer de manière 10 très significative leurs performances en les soumettant préalablement à un traitement en milieu basique, lequel peut notamment consister à immerger les nanoparticules, éventuellement déjà sous la forme d'un film, dans une solution d'une base forte comme une solution de soude 15 1M pendant plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

Par ailleurs, les nanoparticules font également preuve de propriétés remarquables de dispersibilité, de stabilité en milieu liquide et de 20 résistance aux milieux très acides ou très basiques et à forces ioniques élevées.

Il en résulte que ces nanoparticules sont particulièrement faciles à manipuler et, surtout, que leurs propriétés de catalyse sont très stables dans le 25 temps. Ainsi, les nanoparticules peuvent être conservées ou utilisées pendant plusieurs années dans des milieux liquides sans risque d'altération de leurs performances catalytiques.

Elles offrent, de plus, l'avantage de 30 pouvoir être parfaitement adaptées à l'usage auquel elles sont destinées. En effet, en choisissant

convenablement les molécules destinées à former les deux enrobages organiques des nanoparticules, et en particulier celles destinées à former le deuxième enrobage organique, il est possible de moduler et donc 5 d'optimiser certaines de leurs propriétés en vue d'un usage particulier, comme leur capacité à préserver les transferts de charges électroniques ou d'espèces ioniques, leur affinité vis-à-vis d'un support, leur aptitude à l'électrodéposition ou encore leur aptitude 10 à reconnaître spécifiquement une ou plusieurs espèces chimiques ou biologiques et à interagir avec elles.

Enfin, elles présentent l'avantage supplémentaire de pouvoir être fabriquées par des procédés simples à mettre en œuvre, faisant appel à des 15 techniques classiques de la chimie organique, et à des coûts compatibles avec une exploitation industrielle.

Compte tenu de ce qui précède, l'utilisation des nanoparticules en tant qu'électrocatalyseurs, présente un intérêt tout particulier dans des dispositifs de production 20 d'énergie électrique et, notamment, dans des piles à combustible.

La présente invention a donc également pour objet un dispositif de production d'énergie électrique, 25 qui comprend des nanoparticules telles que précédemment définies.

Conformément à l'invention, ce dispositif est, de préférence, une pile à combustible.

L'utilisation des nanoparticules comme 30 catalyseurs présente également un grand intérêt dans le domaine de la détection et du dosage d'espèces

chimiques ou biologiques, notamment en solution, et en particulier dans des capteurs ou multicapteurs.

Dans ce cas, les molécules formant le deuxième enrobage organique sont choisies de sorte à 5 reconnaître spécifiquement l'espèce ou les espèces chimiques ou biologiques devant être détectées ou dosées et à interagir avec elles.

Soit l'interaction spécifique entre les molécules du deuxième enrobage organique et cette ou 10 ces espèces génère une espèce secondaire vis-à-vis de laquelle les nanoparticules ont une activité catalytique, par exemple, H_2O_2 ou tout autre sonde redox, alors il est possible de mesurer, par application d'un potentiel adapté, un courant 15 proportionnel à la quantité d'espèce secondaire produite et, partant, un signal électrique reflétant le degré d'interaction spécifique.

Soit l'interaction spécifique entre les molécules formant de deuxième enrobage organique et la 20 ou lesdites espèces ne génère pas de sonde redox, auquel cas celle-ci peut être introduite dans le milieu contenant l'espèce ou les espèces que l'on cherche à détecter ou à doser. L'interaction spécifique entre les molécules l'interaction spécifique entre les molécules 25 du deuxième enrobage organique et ladite ou lesdites espèces se traduit alors par une modification du courant lié à l'activité catalytique des nanoparticules vis-à-vis de la sonde redox ainsi introduite dans le milieu.

30 Parmi les nanoparticules dont l'utilisation en tant que catalyseurs a été décrite ci-avant, il en

est qui ont déjà été décrites dans la littérature. Tel est le cas des nanoparticules à cœur de platine, comportant un premier enrobage organique formé de restes de 4-mercaptopaniline et un deuxième enrobage 5 organique formé de restes de chlorure d'acide de thiophène, qui sont connues de la référence [5].

D'autres, par contre, n'ont, à la connaissance des Inventeurs, jamais été proposées à ce jour comme celles dont le deuxième enrobage organique 10 est formé par les restes de molécules d'anhydrides mono- ou polycycliques.

L'invention a donc encore pour objet une nanoparticule qui comprend un cœur métallique contenant au moins un platinoïde ou un alliage d'un platinoïde, 15 un premier enrobage organique formé de molécules fixées sur la surface du cœur métallique et un deuxième enrobage organique formé de molécules différentes des molécules formant le premier enrobage organique et qui sont greffées sur les molécules du premier enrobage 20 organique, et dans laquelle les molécules formant le deuxième enrobage organique sont des restes de molécules choisies parmi les anhydrides mono- et polycycliques.

Selon une disposition préférée de 25 l'invention, les molécules formant le deuxième enrobage organique de cette nanoparticule sont les restes de molécules choisies parmi l'anhydride glutarique, l'anhydride sulfobenzoïque, l'anhydride diphénique, l'anhydride tétrafluorophtalique, l'anhydride tétraphenylphthalique et l'anhydride diphénylmaléique.

Selon une autre disposition préférée de l'invention, le cœur métallique de cette nanoparticule est constitué de platine, d'un alliage de platine ou d'un mélange des deux, tandis que, selon encore une autre disposition préférée de l'invention, les molécules formant le premier enrobage organique sont des restes de 4-mercaptopaniline.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de préparation de nanoparticules utiles conformément à l'invention et de démonstration de leurs propriétés, et qui se réfère aux dessins annexés.

Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

Par commodité, l'expression "*nanoparticule fonctionnalisée*" sert à désigner, dans ce qui suit, une nanoparticule ne comportant, sur le cœur métallique, qu'un premier enrobage organique, tandis que l'expression "*nanoparticule greffée*" sert à désigner une nanoparticule qui comporte, de plus, un deuxième enrobage organique suite au greffage de molécules sur des molécules dudit premier enrobage.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1, déjà commentée, représente schématiquement une nanoparticule avant et à l'issue d'une réaction de greffage.

Les figures 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F et 2G illustrent schématiquement 7 réactions différentes de greffage appliquées à des nanoparticules à cœur de platine fonctionnalisées par un premier enrobage de 4-mercaptopaniline.

La figure 3 représente une photographie prise au microscope électronique en transmission d'un film de Langmuir réalisé à partir d'une suspension, âgée de deux ans, de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A.

La figure 4 représente les voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie cyclique, en milieu acide initialement saturé en oxygène, pour des films de Langmuir-Blodgett respectivement composés de nanoparticules greffées par les réactions illustrées sur les figures 2A et 2B.

La figure 5 représente les voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie cyclique, en milieu basique initialement saturé en oxygène, pour des films de Langmuir-Blodgett respectivement composés de nanoparticules greffées par les réactions illustrées sur les figures 2C et 2D.

La figure 6 représente le voltampérogramme obtenu par voltampérométrie cyclique, en milieu acide initialement saturé en hydrogène, pour un film de Langmuir-Blodgett composé de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A.

Les figures 7A et 7B représentent les spectres obtenus par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X pour un film de Langmuir-Blodgett composé de nanoparticules greffées par la réaction

illustrée sur la figure 2A, avant et après application à ce film de cycles électrochimiques prolongés en milieu acide.

La figure 8 représente les voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie cyclique, en milieu acide initialement saturé en oxygène, pour des films de Langmuir-Blodgett composés de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2F, avec et sans polarisation de ces films.

La figure 9 représente les voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie cyclique, en milieu acide initialement saturé en oxygène, pour des films de Langmuir-Blodgett respectivement composés de nanoparticules greffées par les réactions illustrées sur les figures 2F, 2A et 2G.

La figure 10 représente les voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie cyclique en milieu basique et en milieu acide initialement saturés en oxygène, pour des films de Langmuir-Blodgett composés de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A, respectivement avant et après un traitement de ces nanoparticules en milieu basique.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation de nanoparticules fonctionnalisées

On prépare des nanoparticules comprenant un cœur de platine et un premier enrobage organique résultant de la fixation de molécules de 4-mercaptopaniline sur ce cœur en suivant le protocole opératoire suivant.

On prépare, tout d'abord, trois solutions respectivement dénommées ci-après solution 1, solution 2 et solution 3.

La solution 1 est obtenue en dissolvant
5 300 mg de tétrachlorure de platine dans 75 ml d'hexylamine. Elle est de couleur orangée.

La solution 2 est obtenue par dissolution
de 300 mg de borohydrure de sodium dans 40 ml d'un
10 mélange eau/méthanol (50/50) suivie, après complète
dissolution du borohydrure de sodium, de l'addition de
20 ml d'hexylamine.

La solution 3 est, elle, obtenue en
dissolvant 330 mg de disulfure de 4-mercaptopaniline
dans 30 ml d'un mélange méthanol/hexylamine (50/50).

15 A t=0, la solution 2 est mélangée à la
solution 1 sous agitation vigoureuse. Le mélange prend
une couleur marron foncée en quelques secondes.

A t=20-60 secondes, la solution 3 est
ajoutée au mélange précédent, et à t=250 secondes,
20 200 ml d'eau sont introduits dans le milieu
réactionnel.

A t=15 minutes, ce milieu réactionnel est
transféré dans une ampoule à décanter. La phase
organique est isolée et lavée trois fois avec 200 ml
25 d'eau pure.

La phase organique est ensuite réduite au
rotavapeur à une température d'environ 35°C jusqu'à ce
qu'elle ne soit plus que de 3 à 4 ml. Elle est ensuite
transférée dans un tube à centrifugation dans lequel se
30 trouvent 300 mg de disulfure de 4-mercaptopaniline
dissous dans 15 ml d'éthanol, et laissée sous agitation

pendant toute une nuit avant d'être centrifugée. Le surnageant, qui contient un excès de disulfure de 4-mercaptopaniline, est éliminé et le précipité noir restant au fond du tube est lavé avec 30 ml d'un
5 mélange éthanol/diéthyléther (33:66 v:v) pendant 2 minutes puis de nouveau centrifugé. Le surnageant est éliminé. Le précipité noir est à lavé avec du diéthyléther avant d'être séché pendant 10 à 15 minutes sous flux d'azote. La poudre résultante présente une
10 proportion massique de 20% pour la partie organique et de 80% pour le platine.

Exemple 2 : Préparation de nanoparticules greffées

On prépare des nanoparticules greffées en
15 soumettant des nanoparticules fonctionnalisées conformément à l'exemple 1 et fraîchement préparées (compte tenu de l'aptitude présentée par la 4-mercaptopaniline à se dégrader spontanément) à l'une des réactions de greffage illustrées sur les figures 2A à
20 2G.

Ces réactions sont toutes menées en présence d'un large excès de molécules à greffer par rapport à la quantité de fonctions amine portées par les nanoparticules fonctionnalisées. Pour ce faire,
25 sachant que 20% de la masse des nanoparticules fonctionnalisées correspondent aux molécules de mercaptopaniline fixées (sous forme de thiolates) sur le cœur de platine, et que cette dernière présente une masse molaire de 124 g, on calcule le nombre de moles
30 de molécules à greffer devant être utilisées pour que celles-ci soient en excès, par exemple de 5 à 10, par

rapport au nombre de moles de molécules de mercaptoaniline fixées sur les nanoparticules fonctionnalisées et, partant, au nombre de fonctions amine portées par elles.

5 Les solvants sont préalablement séchés sur tamis moléculaire et sont utilisés dans des volumes propres à obtenir des concentrations en nanoparticules fonctionnalisées de l'ordre de 4 à 10 mg par cm³.

10 D'une manière générale, les réactions de greffage sont réalisées comme suit. On commence par disperser les nanoparticules fonctionnalisées dans un volume d'un solvant adapté et on maintient la suspension obtenue sous agitation magnétique et sous azote pendant une quinzaine de minutes. Les molécules à greffer sont alors directement introduites dans la 15 cette suspension, éventuellement avec un composé apte à piéger les sous-produits de la réaction de greffage.

20 Le milieu réactionnel est agité pendant 12 heures sous azote, puis transféré dans un tube à centrifugation dans lequel il est additionné d'un fort excès d'un solvant destiné à provoquer la précipitation des nanoparticules. Une fois celle-ci produite, le milieu réactionnel est centrifugé et le surnageant, qui contient le plus souvent une grande partie de l'excès 25 de molécules de greffage utilisé dans la réaction, est écarté.

Le précipité de nanoparticules est ensuite lavé et centrifugé de une à quatre fois avec un solvant capable de solubiliser les molécules de greffage qui, 30 bien que n'ayant pas réagi, seraient susceptibles de rester avec les nanoparticules, sans disperser

toutefois ces dernières. Il est parfois nécessaire d'utiliser un mélange de solvants pour le(s) lavage(s) du précipité ou de redisperser les nanoparticules et de les faire précipiter à nouveau. Enfin, dans certains 5 cas, il convient d'évaporer sous vide le solvant utilisé pour la réaction avant de procéder au(x) lavage(s) du précipité.

La poudre de nanoparticules greffées ainsi obtenue est séchée sous vide ou sous azote. Elle peut 10 alors être utilisée pour préparer des suspensions de nanoparticules greffées de concentrations désirées, en général de 0,3 à 2 mg/ml. Le solvant utilisé à cet effet est généralement un solvant aprotique polaire du type diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF) 15 ou diméthylacétamide (DMA), ou un solvant apolaire du type chloroforme ou dichlorométhane, si les nanoparticules greffées ne sont pas dispersibles dans les solvants aprotiques polaires.

De façon plus précise, les réactions de 20 greffage illustrées sur les figures 2A à 2G sont réalisées en utilisant :

Réaction de greffage de la figure 2A :

Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 25 mg

Solvant : DMA : 5 ml

25 Molécules de greffage : chlorure d'acide de thiophène : 26 µl (excès de 6)

Piégeage de HCl : diméthylaminopyridine : 20 mg

Solvants de précipitation/lavage : acétonitrile

Réaction de greffage de la figure 2B :

Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 18 mg

Solvant : DMSO : 2 ml

Molécules de greffage : anhydride glutarique : 45
5 mg (excès de 10)

Solvants de précipitation/lavage : acétonitrile

Réaction de greffage de la figure 2C :

Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 10 mg

Solvant : DMA : 2 ml

10 Molécules de greffage : anhydride sulfobenzoïque :
29 mg (excès de 10)

Evaporation du DMA

Solvants de lavage : acétonitrile

Réaction de greffage de la figure 2D :

15 Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 9 mg

Solvant : DMSO : 2 ml

Molécules de greffage : anhydride tétrafluoro-
phtalique : 15 mg (excès de 6)

Solvant de précipitation : eau

20 Solvant de lavage : acétone

Réaction de greffage de la figure 2E :

Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 18 mg

Solvant : DMSO : 5 ml

25 Molécules de greffage : bromobenzylloxycarbonyloxy-
succinimide : 89 mg (excès de 10)

Evaporation du DMSO

Solvant de lavage : acétonitrile

Réaction de greffage de la figure 2F :

Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 22 mg

Solvant : DMSO : 4 ml

5 Molécules de greffage : 1-hexyl-4-(4-isothiocyanatophényl)bicyclo[2.2.2.]octane : 100 mg (excès de 10)

Précipitation du produit dans le milieu réactionnel

Solvants de lavage : DMSO/acétone

Réaction de greffage de la figure 2G :

10 Masse de nanoparticules fonctionnalisées : 26 mg

Solvant : DMSO : 5 ml

Molécules de greffage : anhydride tétraphénylphthalique : 180 mg (excès de 6)

15 Solvant de précipitation : éthanol (4 ml) / diéthyléther (20 ml)

Redissolution dans du DMSO (4 ml)

Représécipitation dans éthanol (4 ml) / diéthyléther (20 ml)

Lavage : diéthyléther.

20 Ce sont les nanoparticules greffées ainsi obtenues qui sont utilisées dans les exemples qui suivent.

25 Exemple 3 : Stabilité dans le temps de suspensions de nanoparticules fonctionnalisées et de nanoparticules greffées

30 La stabilité dans le temps de suspensions de nanoparticules fonctionnalisées ou greffées est contrôlée en traçant les isothermes de compression, enregistrés à 20°C et à l'interface air-eau d'une cuve de Langmuir, de films de Langmuir (monocouches

flottantes) réalisés à partir de cette suspension, sitôt sa préparation ($t=0$), puis à différents stades de son vieillissement.

La procédure d'établissement de ces isothermes est classique. Elle consiste à préparer, à 5 différents temps t , une suspension dite "d'épandage" en ajoutant 1 ml de chloroforme ou de dichlorométhane à 0,5 ml de la suspension dont on souhaite vérifier la stabilité dans le temps. Puis, on épand 1,2 ml de la 10 suspension d'épandage à la surface de l'eau contenue dans une cuve de Langmuir mesurant, par exemple, 45 cm de long sur 6,5 cm de large. On comprime latéralement les nanoparticules jusqu'à atteindre une pression superficielle préalablement choisie, par exemple de 15 4 mN/m. On mesure la longueur du film de nanoparticules ainsi obtenu et on calcule sa surface en multipliant cette longueur par la largeur de la cuve.

Connaissant la concentration massique en nanoparticules de la suspension d'épandage, on 20 détermine l'aire occupée en moyenne par chaque unité de masse de nanoparticules dans la monocouche. On peut également, sur la base d'une estimation de la masse molaire des particules, déterminer l'aire occupée en moyenne par chaque nanoparticule.

Si la suspension de nanoparticules est 25 stable dans le temps, en ce sens qu'elle n'est le siège d'aucun phénomène d'agrégation des nanoparticules, alors on retrouve aux différents temps t , pour une même quantité de nanoparticules épandue, une aire par unité 30 de masse de nanoparticules ou par nanoparticule constante ou sensiblement constante dans le temps.

Au contraire, si la suspension est instable, alors la valeur de l'aire par unité de masse de nanoparticules ou de l'aire par nanoparticule diminue au cours du temps, un agrégat formé de 5 plusieurs particules occupant, en effet, une surface inférieure à celle occupée par le même nombre de particules présentes sous forme individualisée.

Le tableau 1 ci-après présente, à titre d'exemple, les valeurs de l'aire occupée en moyenne par 10 chaque nanoparticule dans des films de Langmuir réalisés à partir de deux suspensions de nanoparticules dans le DMSO, la première suspension étant constituée de nanoparticules fonctionnalisées préparées conformément à l'exemple 1, la seconde suspension étant 15 constituée de nanoparticules greffées par la réaction de la figure 2A, et ce, à $t=0$ et après 1 mois ($t=1$ mois) et 7 mois ($t=7$ mois) de vieillissement desdites suspensions.

20

TABLEAU 1

Types de Nanoparticules	Aire (\AA^2) à $t=0$	Aire (\AA^2) à $t=1$ mois	Aire (\AA^2) à $t=7$ mois
Particules fonctionnalisées	680	490	0
Particules greffées	900	1000	950

Ce tableau montre que l'aire par nanoparticule diminue de façon très significative au fur et à mesure du vieillissement de la suspension de nanoparticules fonctionnalisées, traduisant l'existence 5 d'un phénomène d'agrégation de ces nanoparticules, alors qu'elle reste sensiblement constante dans le cas de la suspension de nanoparticules greffées.

Par ailleurs, la figure 3 représente une photographie prise au microscope électronique en 10 transmission d'un film de Langmuir réalisé à partir d'une suspension, âgée de deux ans, de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A, et prélevée à l'interface air/eau d'une cuve de Langmuir. Ce film a été obtenu en appliquant une pression 15 superficielle de 4 mN/m.

La figure 3 montre l'absence d'agrégats de nanoparticules au sein du film, confirmant ainsi le maintien à long terme de la stabilité de la suspension de nanoparticules greffées.

20 **Exemple 4 : Activité électrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu acide**

L'activité électrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu acide est appréciée en soumettant des films de Langmuir-Blodgett (monocouches sur un support) - ci-après "films LB" - composés de nanoparticules greffées à des tests de voltampérométrie 25 30 cyclique dans une solution d'acide sulfurique 1M.

En pratique, on prépare une suspension d'épandage en ajoutant 0,5 ml d'une suspension contenant 0,5 mg de nanoparticules greffées par ml de DMSO, 0,82 ml de dichlorométhane ou de chloroforme, et 5 0,18 ml d'une solution $5,4 \cdot 10^{-4}$ M d'acide béhenique dans du chloroforme, cet acide étant destiné à faciliter le transfert vertical du film de nanoparticules greffées sur le support.

Puis, on épand 1 ml de la suspension 10 d'épandage à la surface de l'eau contenue dans une cuve de Langmuir (45 cm x 6,5 cm) et on forme un film par compression latérale à une pression superficielle de 28 mN/m. Dans ces conditions, la surface occupée par les nanoparticules est de l'ordre de 50% de la surface 15 totale du film, le reste étant occupé par l'acide béhenique.

Le film est ensuite transféré verticalement sur un support, à 0,5 cm/mn, par la technique de Langmuir-Blodgett, le support étant muni d'une 20 électrode d'or.

Les tests de voltampérométrie sont réalisés, de façon classique, sur les films LB de nanoparticules greffées sans traitement électrochimique préalable de ces films et après saturation en O₂ de la 25 solution acide.

A titre d'exemple, la figure 4 représente les voltampérogrammes, enregistrés à une vitesse de balayage de 20 mV/s, pour deux films de nanoparticules greffées différentes, composés respectivement de 30 nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A (courbe 1) et de nanoparticules greffées

par la réaction de greffage illustrée sur la figure 2B (courbe 2). Sur cette figure, les potentiels sont exprimés en mV par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

- 5 La figure 4 montre que les activités électrochimiques des deux types de nanoparticules greffées sont extrêmement proches l'une de l'autre, la densité de courant électrique du pic de réduction se situant, pour les deux films, entre 230 et 240 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- 10 Le processus de réduction disparaît lorsqu'on désoxygène la solution acide par un courant d'azote.

Exemple 5 : Activité électrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu basique

L'activité électrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieu basique est appréciée en soumettant des films LB de nanoparticules greffées, préparés comme décrit dans l'exemple 4, à des tests de voltampérométrie cyclique que l'on réalise dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 4, à ceci près que la solution utilisée ne contient pas de l'acide sulfurique, mais de la soude 1M.

25 A titre d'exemple, la figure 5 représente les voltampérogrammes, enregistrés à une vitesse de balayage de 20 mV/s, pour deux films de nanoparticules greffées différentes, composés respectivement de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur 30 la figure 2C (courbe 1) et de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2D (courbe 2).

Comme précédemment, les potentiels sont exprimés sur cette figure en mV par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

Au cours des premiers cycles, la densité de courant électrique du pic de réduction est similaire à celle observée en milieu H_2SO_4 . Lorsque l'on prolonge l'expérience, cette densité de courant électrique augmente puis se stabilise aux valeurs montrées sur la figure 5.

Là également, la figure 5 montre que les activités électrochimiques des deux types de nanoparticules greffées sont extrêmement proches l'une de l'autre, la densité de courant électrique du pic de réduction se situant, pour les deux films, entre 570 et 580 $\mu A/cm^2$. Par ailleurs, le processus de réduction disparaît lorsqu'on désoxygène la solution basique par un courant d'azote.

Exemple 6 : Activité électrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en milieu acide

L'activité électrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène en milieu acide est appréciée en soumettant des films LB de nanoparticules greffées, préparés comme décrit dans l'exemple 4, à des tests de voltampérométrie cyclique que l'on réalise dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 4, à ceci près que l'on utilise une solution acide initialement saturée en H_2 .

A titre d'exemple, la figure 6 représente le voltampérogramme, enregistré à une vitesse de balayage de 20 mV/s, pour un film composé de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur 5 la figure 2A. Comme précédemment, les potentiels sont exprimés sur cette figure en mV par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

Exemple 7 : Stabilité de l'activité electrochimique de
10 nanoparticules greffées

La stabilité de l'activité electrochimique de nanoparticules greffées vis-à-vis de la réduction de l'oxygène en milieux acide et basique est vérifiée en soumettant des films LB de nanoparticules greffées, 15 préparés comme décrit dans l'exemple 4, à des tests voltampérométriques qui sont réalisés dans les mêmes conditions que celles des exemples 4 et 5, mais, d'une part, en faisant varier l'âge des suspensions de nanoparticules greffées à partir desquelles sont 20 réalisés les films, et, d'autre part, en soumettant ou non préalablement lesdits films à des cycles électro-chimiques.

Ces cycles électrochimiques sont effectués à la vitesse de 50 mV/s sous atmosphère d'oxygène, 25 entre 800 et -50 mV/ESH en milieu acide (H_2SO_4 1M) et entre 200 et -850 mV/ESH en milieu basique ($NaOH$ 1M).

Le tableau 2 ci-après présente les densités de courant électrique du pic de réduction de l'oxygène enregistrées, à une vitesse de balayage de 20 mV/s, 30 pour des films de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A.

Dans ce tableau, les densités de courant électrique présentées pour la soude sont celles observées après immersion des films pendant 30 mn dans ce milieu sans polarisation.

5

TABLEAU 2

Age de la suspension	Milieu	Traitements électrochimiques	Densité de courant électrique du pic de réduction de l' O_2 ($\mu A/cm^2$)
7 jours	NaOH 1M	---	578
43 mois	NaOH 1M	---	570
43 mois	NaOH 1M	350 cycles	575
25 mois	H_2SO_4 1M	---	237
25 mois	H_2SO_4 1M	100 cycles	235

10 Exemple 8 : Stabilité en milieu acide du deuxième enrobage organique de nanoparticules greffées

La stabilité en milieu acide du deuxième enrobage organique de nanoparticules greffées est appréciée en soumettant des films LB de nanoparticules greffées, préparés comme décrit dans l'exemple 4, à des cycles électrochimiques prolongés, dans une solution

d'acide sulfurique 1M, et en analysant ces films par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X avant et après ces cycles.

Dans cette expérience, les cycles
5 électrochimiques sont effectués à la vitesse de 50 mV/s sous atmosphère d'oxygène, et entre 800 et -50 mV/ESH.

A titre d'exemple, les figures 7A et 7B montrent les spectres enregistrés pour des films de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur
10 la figure 2A. La figure 7A concerne les électrons 4f du platine, tandis que la figure 7B concerne les électrons S2p du soufre.

Les allures des spectres obtenus respectivement avant (spectres 1 et 3) et après les
15 cycles (spectres 2 et 4) montrent, pour chaque type d'électrons, une remarquable similitude, témoignant d'une remarquable stabilité du deuxième enrobage organique.

Pour le soufre, le pic centré sur 163 eV
20 correspond au deuxième enrobage organique des nanoparticules, tandis que le pic centré sur 169 eV correspond aux ions sulfate qui se trouvent insérés dans les films.

Par ailleurs, les analyses semi-
25 quantitatives issues de ces caractérisations avant et après traitement des films en milieu acide ont permis de montrer que le rapport entre les intensités des pics de platine et des pics de soufre du deuxième enrobage organique n'évolue pas de façon significative (1,72
30 après les cycles versus 1,44 avant les cycles),

témoignant ainsi d'une remarquable stabilité de la composition globale des nanoparticules.

5 **Exemple 9 : Importance des caractéristiques des molécules formant le deuxième enrobage organique sur l'activité électrochimique de nanoparticules greffées**

10 Des films LB de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2F, préparés comme décrit dans l'exemple 4, sont soumis à des tests de voltampérométrie cyclique en milieu acide (H_2SO_4 1M) dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 4, en polarisant ou non ces films.

15 Les résultats sont illustrés sur la figure 8 qui représente les voltampérogrammes, enregistrés à une vitesse de balayage de 20 mV/s, pour un film non polarisée (courbe 1), pour des films polarisés pendant 30 secondes à 1,95 V/ESH (courbes 2 et 3) et pour des films polarisés pendant 15 minutes à 1,95 V/ESH (courbes 4 et 5). Comme précédemment, les potentiels 20 sont exprimés sur cette figure en mV par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

25 Cette figure démontre l'importance du choix des molécules formant le deuxième enrobage organique des nanoparticules sur leur activité catalytique.

30 En effet, dans le cas des nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2F, la partie essentielle des molécules du deuxième enrobage organique étant constituée de liaisons C-C de type Sp³, elle s'oppose à l'expression par les nanoparticules de propriétés catalytiques. Ces nanoparticules ne manifestent donc aucune activité électrochimique en

l'absence d'un traitement préalable, comme en témoigne la courbe 1 de la figure 8, contrairement aux nanoparticules greffées par les réactions illustrées sur les figures 2A à 2E (voir notamment exemples 4 à 5 6).

Par contre, lorsqu'on soumet les monocouches de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2F à des potentiels d'oxydation élevés, on voit apparaître une réponse électrochimique, 10 qui est d'autant plus marquée que le potentiel d'oxydation est appliqué plus longtemps, et qui témoigne d'une dégradation des molécules du deuxième enrobage organique des nanoparticules par ces potentiels d'oxydation.

15 **Exemple 10 : Modulation de l'activité électrochimique de nanoparticules greffées par le choix du deuxième enrobage organique**

Des films LB respectivement composés de 20 nanoparticules greffées par les réactions illustrées sur les figures 2F, 2A et 2G, et préparés comme décrit dans l'exemple 4, sont soumis à des tests de voltampérométrie cyclique en milieu acide (H_2SO_4 1M) dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 4.

25 Les résultats sont présentés sur la figure 9 qui montre les voltampérogrammes, enregistrés à une vitesse de balayage de 20 mV/s, pour un film de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2F (courbe 1), pour un film de nanoparticules 30 greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A (courbe 2) et pour un film de nanoparticules greffées

par la réaction illustrée sur la figure 2G (courbe 3). Là également, les potentiels sont exprimés par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH).

5 Comme visible sur la figure 9, aucune activité électrochimique significative n'est observée dans le cas des nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2F - et ce, en accord avec les résultats présentés dans l'exemple 9 -, tandis que les nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur 10 la figure 2G manifestent une activité électrochimique nettement plus élevée que celle des nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A, pourtant déjà très performantes.

Ces résultats confirment donc l'importance 15 du choix des molécules formant le deuxième enrobage organique sur les propriétés électrochimiques des nanoparticules et le fait qu'il est possible, conformément à l'invention, d'adapter, si on le souhaite, les performances catalytiques des 20 nanoparticules à un niveau recherché, en fonction de l'usage auquel elles sont plus particulièrement destinées, en jouant sur le choix des molécules du deuxième enrobage organique.

25 **Exemple 11 : Influence d'un traitement en milieu basique sur les performances électrochimiques de nanoparticules greffées**

L'influence d'un traitement en milieu basique sur les performances électrochimiques des 30 nanoparticules greffées est appréciée en comparant les activités électrochimiques observées respectivement en

milieu basique (NaOH 1M) et en milieu acide (H_2SO_4 1M) pour des films LB de nanoparticules greffées par la réaction illustrée sur la figure 2A, avant et après un traitement consistant à immerger ces films de 5 nanoparticules pendant 30 mn dans de la soude en présence d'oxygène.

Les activités électrochimiques sont évaluées par des tests de voltampérométrie cyclique que l'on réalise sur des films LB préparés à partir 10 desdites nanoparticules comme décrit dans l'exemple 4, les tests en milieu basique étant effectués dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 5, tandis que les tests en milieu acide sont effectués dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 4.

15 Les résultats sont présentés sur la figure 10 qui montre :

- courbe 1 : le voltampérogramme obtenu en milieu basique pour un film de nanoparticules avant immersion de 30 mn dans la soude,
 - 20 • courbe 2 : le voltampérogramme obtenu en milieu basique pour un film de nanoparticules après immersion de 30 mn dans la soude,
 - 25 • courbe 3 : le voltampérogramme obtenu en milieu acide pour un film de nanoparticules avant immersion de 30 mn dans la soude, et
 - courbe 4 : le voltampérogramme obtenu en milieu acide pour un film de nanoparticules après immersion de 30 mn dans la soude,
- tous ces voltampérogrammes ayant été enregistrés à une 30 vitesse de balayage de 20 mV/s.

Cette figure montre qu'un traitement préalable en milieu basique des nanoparticules greffées comme une immersion dans un bain de soude, a pour effet d'augmenter de manière très significative leur activité 5 électrochimique non seulement en milieu basique, mais également en milieu acide où cette augmentation est même plus marquée.

Il en résulte qu'un tel traitement est susceptible d'être avantageusement utilisé pour 10 améliorer, si on le souhaite, les propriétés catalytiques de nanoparticules greffées qui sont d'emblée actives en milieu acide mais dont les performances catalytiques apparaissent ne pas être spontanément optimales dans ce milieu.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] US-A-6,462,095
- 5 [2] M. M. Maye, Y. Lou, C. J. Zhong, *Langmuir*, 2000,
16, 7520-7523
- [3] Y. Lou, M. M. Maye, L. Han, J. Luo, C. J. Zhong,
Chem. Commun., 2001, 473-474.
- 10 [4] J. Luo, M. M. Maye, Y. Lou, L. Han, M. Hepel, C. J.
Zhong, *Catalysis Today*, 2000, 2790, 1-12.
- [5] FR-A-2 783 051.
- 15 [6] C. Bureau et al., *Macromolecules*, 1997, 30, 333.
- [7] C. Bureau et al., *Journal of Adhesion*, 1996, 58,
101.
- 20 [8] C. Bureau et J. Delhalle, *Journal of Surface
Analysis*, 1999, 6(2), 159.
- [9] L. Geniès, R. Faure, R. Durand, *Electrochimica
Acta*, 1998, 44, 1317-1327

REVENDICATIONS

1. Utilisation de nanoparticules comprenant :

- 5 - un cœur métallique contenant au moins un platinoïde ou un alliage d'un platinoïde,
- un premier enrobage organique formé de molécules fixées sur la surface du cœur métallique, et
- un deuxième enrobage organique formé de 10 molécules différentes des molécules formant le premier enrobage organique et qui sont greffées sur les molécules du premier enrobage organique,
- en tant que catalyseurs.

15 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le cœur métallique des nanoparticules est constitué de platine, d'un alliage de platine ou d'un mélange des deux.

20 3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle les molécules formant le premier enrobage organique sont les restes de molécules qui comportent au moins deux fonctions chimiques dont une première fonction pour leur fixation 25 sur la surface du cœur métallique, et une deuxième fonction pour leur greffage par les molécules formant le deuxième enrobage organique.

30 4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules

comportant au moins une fonction chimique pour leur greffage sur les molécules formant ledit premier enrobage organique.

5 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les molécules formant le premier enrobage organique sont capables de se dégrader à la surface du cœur métallique lorsqu'elles ne sont pas greffées par des molécules du
10 deuxième enrobage organique.

6. Utilisation selon la revendication 4 ou la revendication 5, dans laquelle les molécules formant le premier enrobage organique sont des restes de 4-
15 mercaptoaniline.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, les nanoparticules étant réalisées par un procédé
20 comprenant une réaction de greffage des molécules destinées à former le deuxième enrobage organique sur les molécules formant le premier enrobage organique, la proportion de molécules formant le premier enrobage organique sur lesquelles sont greffées des molécules
25 formant le deuxième enrobage organique est inférieure à 100% à l'issue de cette réaction.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'épaisseur
30 formée par les deux enrobages organiques ne dépasse pas une dizaine de nm.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules choisies parmi les thiophènes comportant au moins une fonction pour leur greffage sur les molécules du premier enrobage organique et les anhydrides mono- et polycycliques.

10 10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules choisies parmi le chlorure d'acide de thiophène, l'anhydride glutarique, l'anhydride sulfobenzoïque, l'anhydride diphenique, l'anhydride tétrafluorophtalique, l'anhydride téraphénylphtalique et l'anhydride diphenylmaléique.

20 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les nanoparticules ont une taille de l'ordre de 1,5 à 10 nm de diamètre et, de préférence, de l'ordre de 1,5 à 5 nm de diamètre.

25 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications, dans laquelle les nanoparticules sont en suspension dans un solvant.

30 14. Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle la suspension de nanoparticules présente une concentration en nanoparticules de 0,3 à 1 mg/ml.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules choisies parmi les thiophènes comportant au moins une fonction pour leur greffage sur les molécules du premier enrobage organique et les anhydrides mono- et polycycliques.

10 10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle les molécules formant le deuxième enrobage organique sont les restes de molécules choisies parmi le chlorure d'acide de thiophène, l'anhydride glutarique, l'anhydride sulfobenzoïque, l'anhydride diphénique, l'anhydride tétrafluorophtalique, l'anhydride tétraphénylphtalique et l'anhydride diphénylmaléique.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les nanoparticules ont une taille de l'ordre de 1,5 à 10 nm de diamètre et, de préférence, de l'ordre de 1,5 à 5 nm de diamètre.

25 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications, dans laquelle les nanoparticules sont en suspension dans un solvant.

30 13. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle la suspension de nanoparticules présente une concentration en nanoparticules de 0,3 à 1 mg/ml.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle les nanoparticules sont sous la forme d'un film mince, déposé sur la 5 surface d'un support.

15. Utilisation selon la revendication 14, dans laquelle le support est une nanotube de carbone.

10 16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les nanoparticules sont soumises à un traitement préalable en milieu basique.

15 17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le traitement préalable des nanoparticules consiste à les immerger dans une solution d'une base forte.

20 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les nanoparticules sont utilisées comme électrocatalyseurs.

25 19. Utilisation selon la revendication 18, dans laquelle les nanoparticules sont utilisées dans un dispositif producteur d'énergie électrique.

30 20. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle le dispositif producteur d'énergie électrique est une pile à combustible.

21. Utilisation selon la revendication 18, dans laquelle les nanoparticules sont utilisées dans un système de détection ou de dosage d'une ou plusieurs espèces chimiques ou biologiques, en particulier un
5 capteur ou un multicapteur.

22. Dispositif de production d'énergie électrique, qui comprend des nanoparticules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à
10 11.

23. Dispositif selon la revendication 22, qui est une pile à combustible.

15 24. Nanoparticule comprenant :
- un cœur métallique contenant au moins un platinoïde ou un alliage d'un platinoïde,
- un premier enrobage organique formé de molécules fixées sur la surface du cœur métallique, et
20 - un deuxième enrobage organique formé de molécules différentes des molécules formant le premier enrobage organique et qui sont greffées sur les molécules du premier enrobage organique,
dans laquelle les molécules formant le deuxième
25 enrobage organique sont des restes de molécules choisies parmi les anhydrides mono- et polycycliques.

24. Nanoparticule selon la revendication 24, dans laquelle les molécules formant le deuxième
30 enrobage organique sont les restes de molécules choisies parmi l'anhydride glutarique, l'anhydride

sulfobenzoïque, l'anhydride diphenique, l'anhydride tétrafluorophthalique, l'anhydride téraphénylphthalique et l'anhydride diphenylmaléique.

5 26. Nanoparticule selon la revendication 24 ou la revendication 25, dans laquelle le cœur métallique est constitué de platine, d'un alliage de platine ou d'un mélange des deux.

10 27. Nanoparticule selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans laquelle les molécules formant le premier enrobage organique sont des restes de 4-mercaptopaniline.

15 28. Nanoparticule selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, qui mesure de l'ordre de 1,5 à 10 nm de diamètre et, de préférence, de l'ordre de 1,5 à 5 nm de diamètre.

20

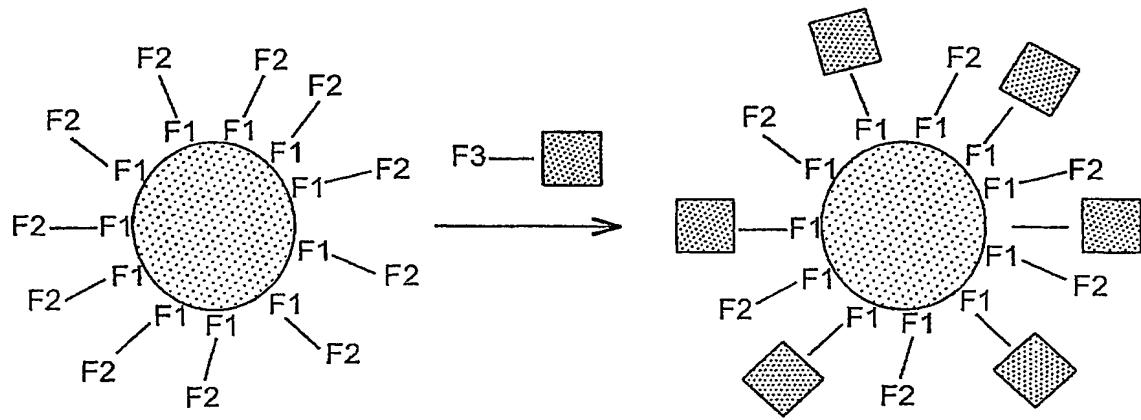


FIG. 1

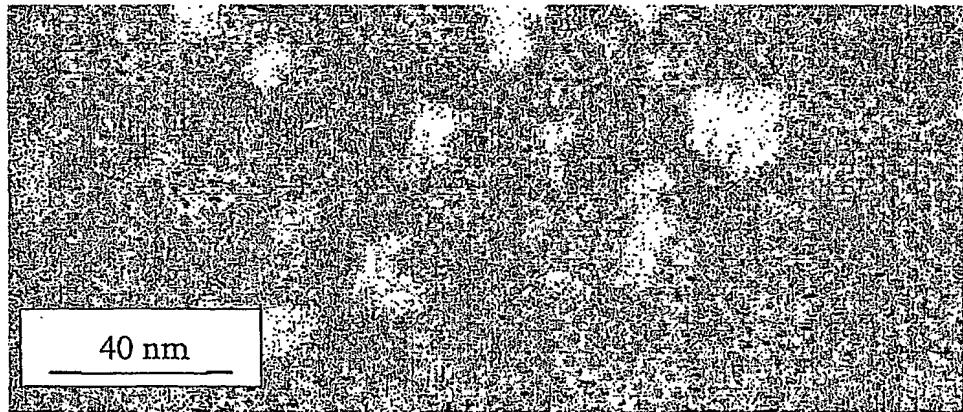


FIG. 3

Best Available Copy

2 / 7

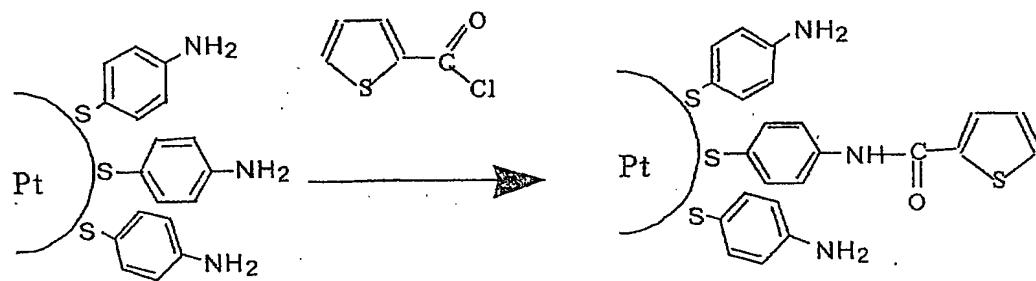


FIG. 2A

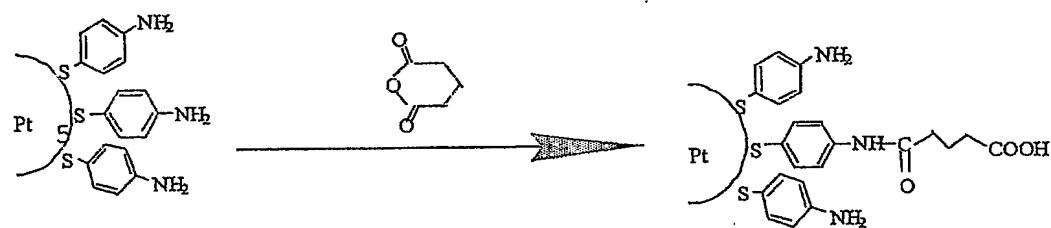


FIG. 2B

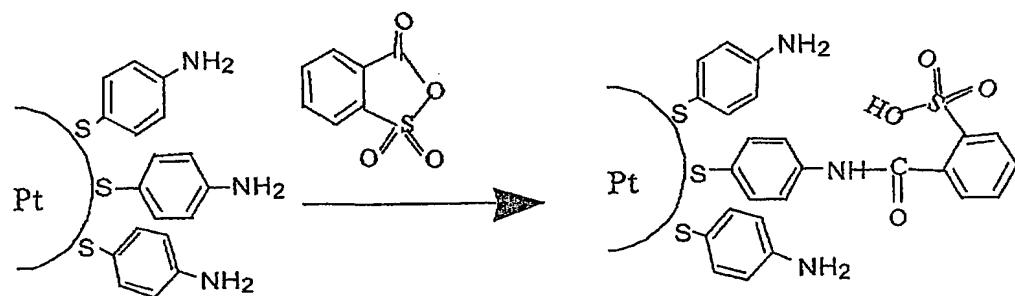


FIG. 2C

3 / 7

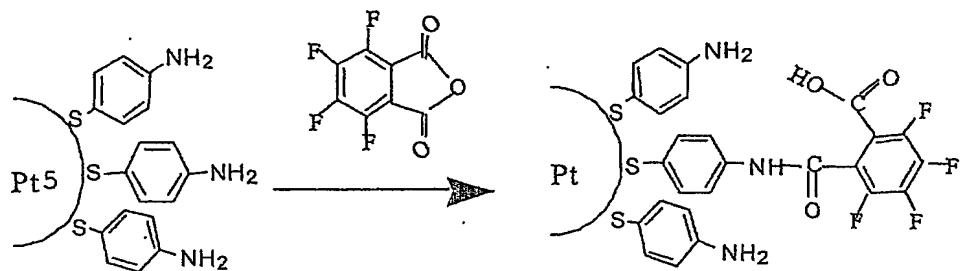


FIG. 2D

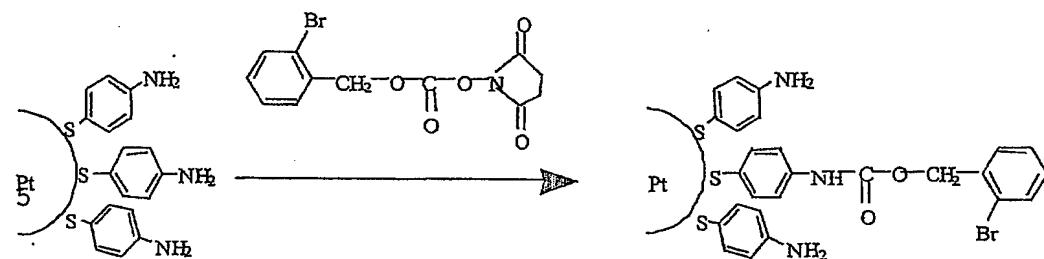


FIG. 2E

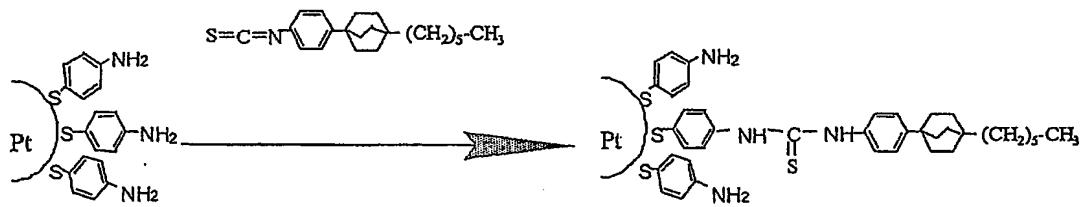


FIG. 2F

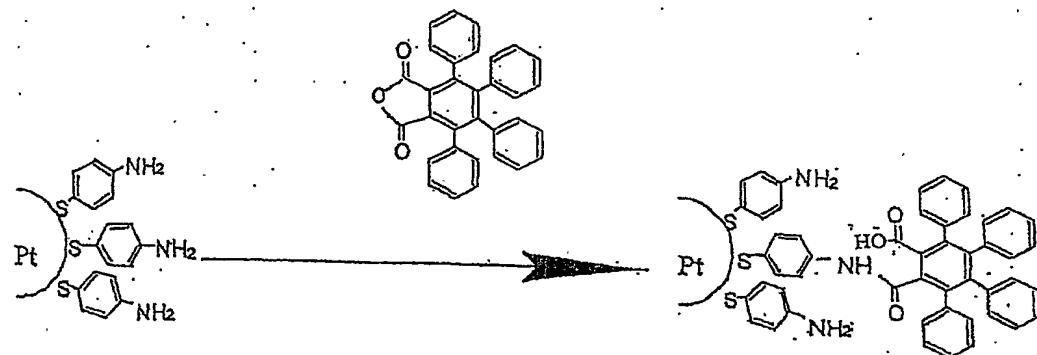


FIG. 2G

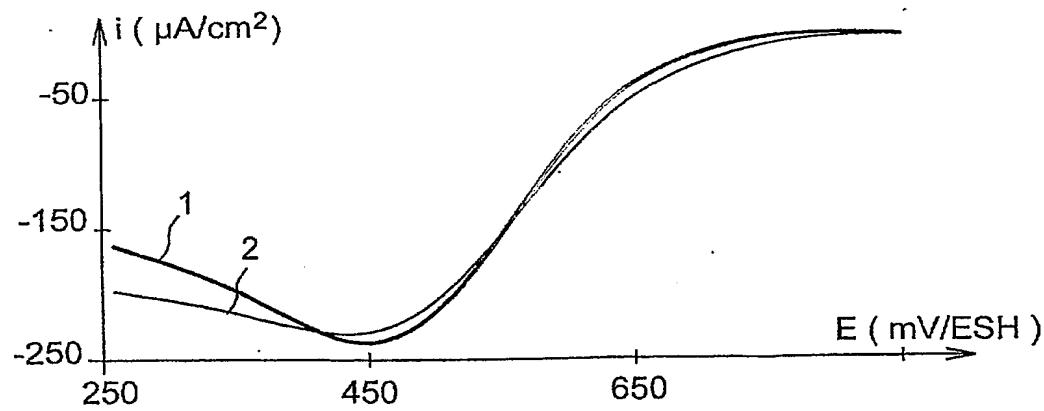


FIG. 4

5 / 7

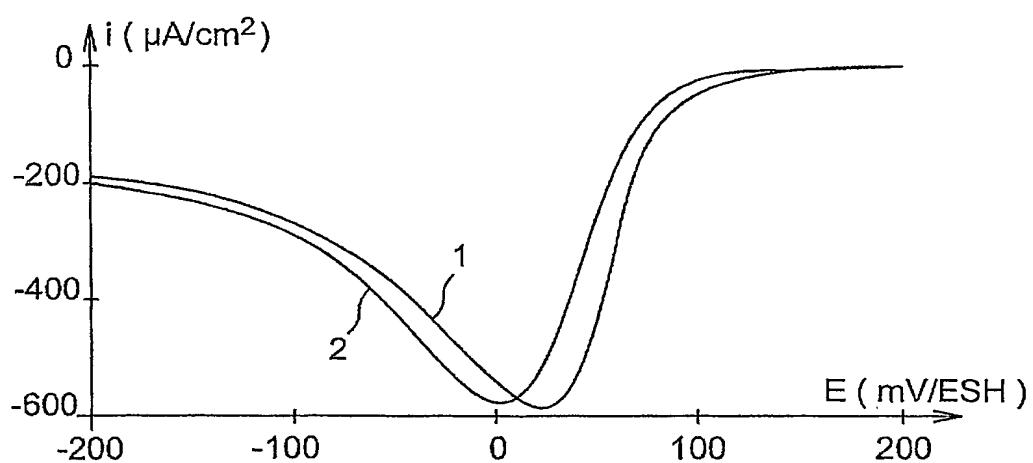


FIG. 5

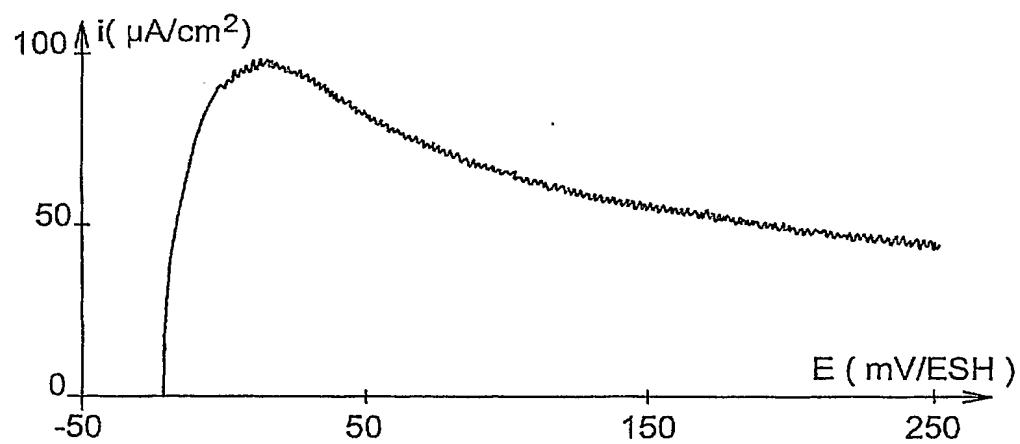


FIG. 6

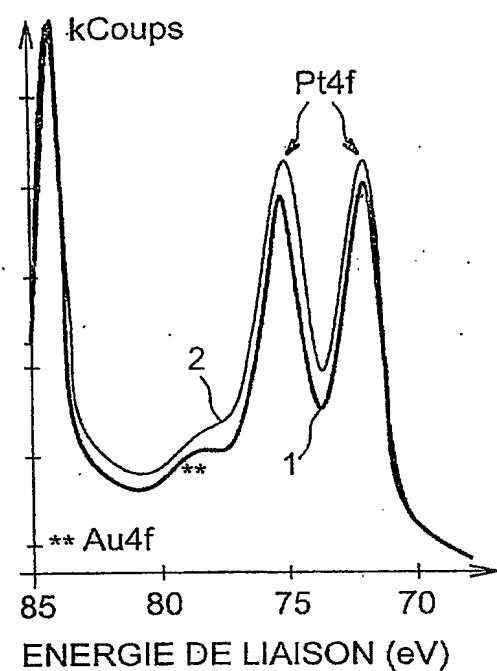


FIG. 7A

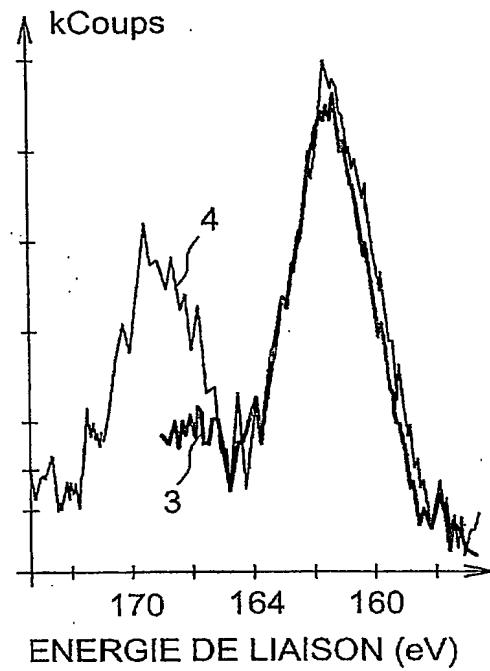


FIG. 7B

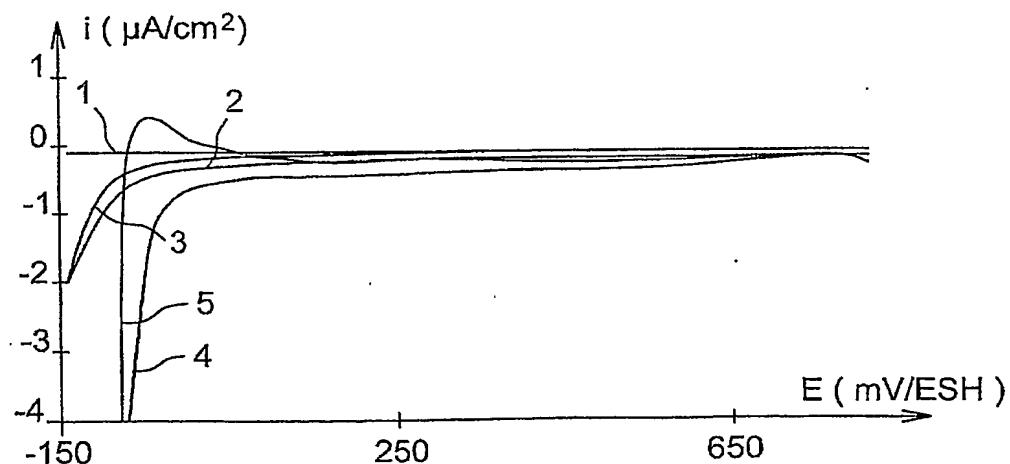


FIG. 8

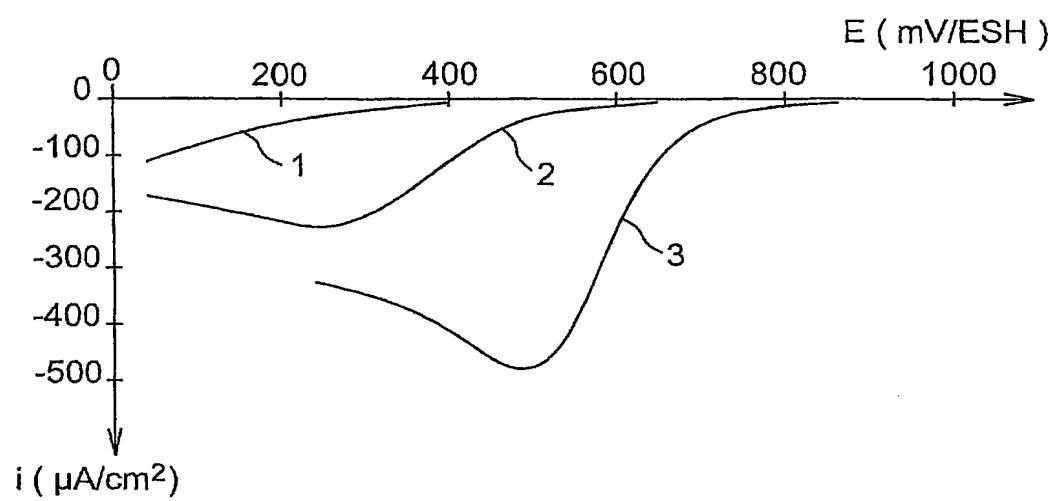


FIG. 9

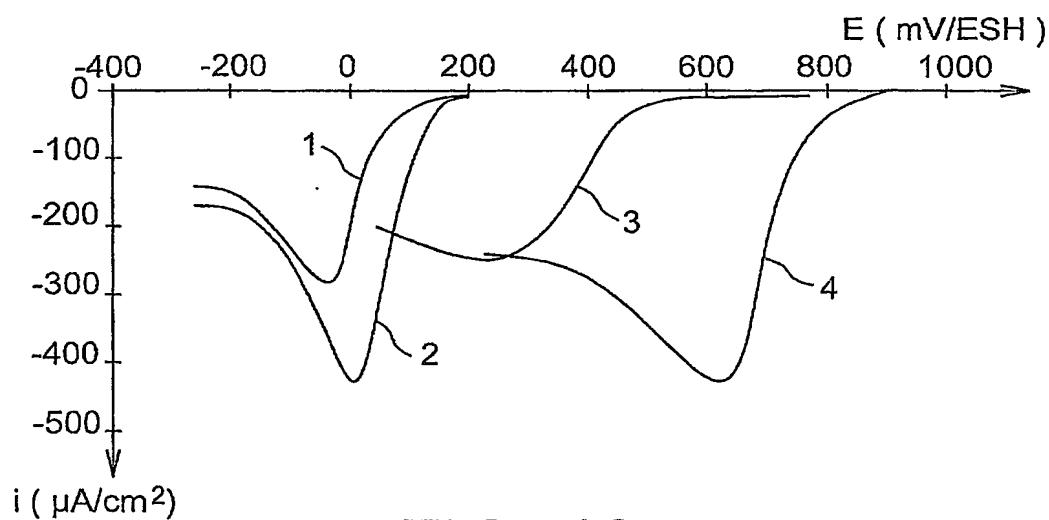


FIG. 10



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	B 14318 SL BD 1479
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0350460
TITRE DE L'INVENTION	
UTILISATION DE NANOParticules à cœur métallique et double enrobage organique en tant que catalyseurs et nanoparticules utiles comme catalyseurs	
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S): DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	PEREZ
Prénoms	Henri
Rue	50, allée Ronsard
Code postal et ville	91080 COURCOURONNES - FRANCE
Société d'appartenance	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Inventeur 2	
Nom	RAYNAL
Prénoms	Frédéric
Rue	20, rue Abel
Code postal et ville	75012 PARIS - FRANCE
Société d'appartenance	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Inventeur 3	
Nom	HERLEM
Prénoms	Michel
Rue	60, avenue des Etats-Unis
Code postal et ville	78000 VERSAILLES - FRANCE
Société d'appartenance	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Inventeur 4	
Nom	ETCHEBERRY
Prénoms	Arnaud
Rue	22, rue des Vallées
Code postal et ville	92700 COLOMBES - FRANCE
Société d'appartenance	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)